

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

10 Nov. 1978

ES

11

NUMERO

469731

A1



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

22

FECHA DE PRESENTACION

11 MAYO 1978

ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
1) P 27 21 503.8, reivin. 1,3,4,5,7,8,9,10,11,12,13, 14,15,16,17	12.5.1977	ALEMANIA
2) P 28 15 859.0, reivin. 1,2,3,4,6,12,13,14,15, 16, y 17	12.4.1978	ALEMANIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10G13/28, 9/46	

54 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para la obtención de olefinas"

71 SOLICITANTE (S)

1) LINDE AKTIENGESELLSCHAFT
2) BAYER AG (sociedades alemanas)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1) D-6200 WIESBADEN (Alemania) Abraham-Lincoln-Strasse 21
2) D-5090 LEVERKUSEN (Alemania) Bayerwerk

72 INVENTOR (ES)

1) Hans Jürgen WERNICKE (Alemán)	4) Manfred MANSMANN (Alemán)
2) Allan WATSON (Inglés)	5) Horst WEBER (Alemán)
3) Walter KREUTER (Alemán)	

73 TITULAR (ES)

- - -

74 REPRESENTANTE

D. Carlos Roeb Ungeheuer.

1 El presente invento se refiere a un procedimiento para la ob-
tención de olefinas en dos etapas, en que en la primera eta-
pa se hidruran fracciones pasadas de petróleo en presencia
de hidrógeno y de un catalizador de hidruración y en la se-
5 gunda etapa las fracciones hidruradas se fraccionan térmica-
mente en presencia de vapor de agua.

Tal procedimiento es conocido por la memoria expositiva de
patente alemana 21 64 951. En contraposición a un fracciona-
10 miento térmico directo de fracciones pesadas de petróleo -
crudo, en que al lado de un reducido rendimiento resulta mu-
cho aceite de pirolisis, alquitrán y coque, según el proce-
dimiento conocido es posible por hidruración catalítica de
las fracciones de petróleo crudo, antes del fraccionamiento
15 térmico, producir fracciones hidruradas, que son adecuadas
para un fraccionamiento térmico.

En el procedimiento de la memoria expositiva de patente ale-
mana 2.164.951 se emplearon como catalizadores de hidrura-
20 ción, combinaciones de níquel y cobalto con molibdeno y vol-
framio sobre arcilla de alúmina o ácido silícico-arcilla de
alúmina. Los mejores resultados se consiguieron con la com-
binación de níquel/volframio-ácido silícico/arcilla de alú-
25 mina. Como muestran los ejemplos de la mencionada publica-
ción, se efectúa la hidruración como procedimiento disconti-
nuo en un auto-clave, empleándose largos tiempos de reacción.
La proporción de peso de la cantidad de primera materia em-

30

1 pleada respecto a la cantidad de catalizador utilizando se
sitúa entre 0,33 y 4, y los tiempos de reacción entre 8 ho
ras y 75 horas. Por ello resultan para este procedimiento
muy reducidos rendimientos de espacio-tiempo que son econó
5 micamente intolerables para un procedimiento técnico conti
nuo. A consecuencia de la pequeña actividad de los catali
zadores empleados, las condiciones de procedimiento, como
las que se exponen en la mencionada memoria expositiva de
patente alemana 2.164.951 sólo pueden establecerse con ele
10 vado gasto técnico y económico.

El objeto del presente invento es ahora un procedimiento -
para la obtención de olefinas en dos etapas, hidrurándose
en la primera etapa fracciones pesadas de petróleo en pre
15 sencia de hidrógeno y de un catalizador de hidruración y en
la segunda etapa se fraccionan las fracciones hiduradas en
presencia de vapor de agua, que se caracteriza porque se -
aplica un catalizador de hidruración, que consiste en una
20 coelita con estructura de faujasita y elementos de grupos
secundarios VI hasta VIII del sistema periódico, en lo que
el componente de álcali de coelita se intercambia por lo -
menos parcialmente contra iones de amonio, hidronio, álca
25 lí térreo y/o iones de tierras raras y los elementos están
presentes en forma metálica, iónica, oxidica y/o sulfídica.
Han demostrado ser especialmente adecuados los elementos,
cobalto, níquel y/o hierro en combinación con molibdeno, -

30

1 volframio y/o cromo.

Los catalizadores empleados según el invento poseen una actividad y una selectividad esencialmente mayores que los catalizadores corregidos. Para mayor actividad de los catalizadores de hidruración, la tracciones pesadas de petróleo pueden conducirse con más alta velocidad en el espacio a través de la primera etapa. Por ello, en una hidruración ejecutada según el invento puede emplearse una temperatura de hidruración con menores dimensiones en el espacio. Por elevado rendimiento de espacio-tiempo es adecuado el procedimiento según el invento empleando estos catalizadores especialmente para una instalación continua de gran técnica industriales. El procedimiento según el invento puede en sentido termodinámicamente todavía más adecuado, ejecutarse también a una presión reducida de hidrógeno económicamente. Otra ventaja de los catalizadores según el invento, es su mayor duración de vida frente a los catalizadores conocidos, aplicados sobre ácido silícico, respectivamente sobre arcilla de alúmina. Su regeneración o un intercambio de los catalizadores según el invento sólo tiene que efectuarse a intervalos de varios años, tenién dose que efectuar, sin embargo, la regeneración o el intercambio de los catalizadores conocidos, en general, ya después de 1 año.

25 Las ceolitas con estructura de faujasitas se subdividen ordinariamente de acuerdo con su proporción de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ en ceolita X y ceolita Y. La ceolita X corresponde aproximada-

30

1

5

10

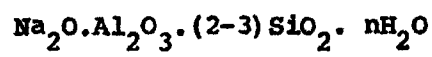
15

20

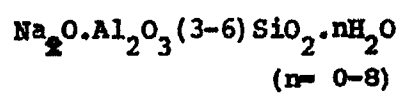
25

30

mente a la siguiente fórmula



la ceolita Y corresponde aproximadamente a la siguiente fórmula



Su preparación se describe a título de ejemplo en la memoria expositiva de patente alemana 1.038.016 y en la memoria expositiva de patente alemana 1.098.929.

Las ceolitas X e Y son característicamente diferentes, en su constitución estructural, de los soportes descritos en la memoria de publicación de patente alemana 2.164.951 de ácido silícico/arcilla de alúmina, respectivamente de arcilla de alúmina. En contraposición a estos soportes, regularmente amorfos o mesuradamente cristalizados con un amplio espectro de poros, las mencionadas ceolitas presentan una estructura en el espacio, ordenada, cuya característica principal es la disposición regular de oquedades y poros, en lo que su diámetro está situado uniformemente en alrededor de 9 Å. Al lado de ello, los iones de alcali, por intercambio de iones, pueden intercambiarse por otros iones monovalentes o polivalentes. Para su empleo técnico las ceolitas se utilizan en general como cuerpos moldeados por ejemplo, bolas, varillas o semejante. En ello puede añadirse aglutinantes como por ejemplo arcillas, ácido silícico, compuestos de aluminio, estando situadas, en general,

1 las cantidades de aglutinante entre 5 y 25% de peso. Se describen procedimientos para el moldeo, por ejemplo, en la memoria expositiva de patente alemana 1040005 ó en la memoria expositiva de patente alemana 1.165.562.

5 Adecuadamente se efectúa un moldeo antes del intercambio de iones, pero también es posible la vía inversa.

10 La concentración de los elementos Fe, Co, Ni, Mo, W, Cr, puede fluctuar dentro de amplios límites, por ejemplo, calculado como óxido, entre 2 y 30% de peso. Se prefieren concentraciones entre 5 y 25% de peso. La proporción de los elementos del grupo secundario VIII respecto a aquellos del grupo secundario VI, se sitúa aproximadamente entre las proporciones molares 0,1 y 10, preferentemente entre 0,3 y 3.

15 Para la preparación de las ceolitas X e Y, provistas de metales hidruradores, se emplean métodos distintos. Un método preferido consiste en que se impregna las ceolitas intercambiadas con una solución de los metales hidruradores deseados, en forma de cristales, usuales en el mercado, especialmente al vacío. Además, los catalizadores pueden obtenerse por co-precipitación de los componentes hidruradores en presencia de la ceolita. También puede emplearse, en intercambio parcial de iones, con iones de Fe, Ni y/o de Co y subsiguiente impregnación con la solución de un compuesto de Cr-molibdeno y/o volframio para la preparación de los

20

25

30

1 catalizadores. También es posible granular polvo de ceolita, intercambiado de iones, con las mezclas preparadas separadamente de los componentes de hidruración.

5 Antes de su empleo, los catalizadores se someten a un tratamiento previo que puede consistir en que los mismos, después de su desecación, se someten a una activación térmica. Para ello, los catalizadores se calientan entre 30 minutos y 10 horas a temperaturas entre 200°C y 700°C y se templan a una temperatura final de hasta 5 horas. En la activación térmica, puede trabajarse bajo condiciones reductoras, por ejemplo en corriente de H_2 ó de H_2/N_2 . También puede ejecutarse en este tratamiento una sulfidización de catalizador, por ejemplo, por mezcla adicional de H_2S a la corriente de H_2 .

15 En el caso regular, la forma reducida, sulfidizada, se establecerá por sí misma durante el empleo de catalizador. El tratamiento previo abrevia solamente el periodo de iniciación del catalizador.

20 En la ejecución del procedimiento según el invento es ventajoso para la primera etapa, que la temperatura de hidruración esté situada entre 100 y 500°C. Un alcance especialmente favorable se encuentra entre 200 y 400°C. Si la temperatura se hace descender por debajo del mencionado límite entonces desciende la velocidad de reacción por debajo de una medida económicamente prudente. Si se sobrepasa las tempera

25

30

1 turas indicadas, entonces, por razones termodinámicas, tie
ne que elegirse muy alta la presión del hidrógeno, por lo
que ya no es económico el procedimiento según el invento.
5 La presión necesaria para la ejecución del procedimiento -
según el invento está situada entre 10 y 300 bar. Es espe-
cialmente favorable una presión entre 15 y 150 bar. Si la
presión se hace descender por debajo de los límites indica-
dos, entonces no tiene lugar ya ninguna hidruración. Una -
10 presión por encima del límite indicado ocasionaría eleva--
dos costes, ya que tendrían que imponerse grandes exigen--
cias aparativas a las instalaciones utilizadas.
El procedimiento según el invento puede aplicarse especial-
15 mente a gasóleos que, a presión normal, presentan un alcan-
ce de ebullición entre 190°C y 380°C. Sin embargo, también
pueden utilizarse fracciones de petróleo que, a presión -
normal, entran en ebullición en el alcance entre 380°C y -
20 700°C. Las fracciones de petróleo con un alcance de ebulli-
ción de esta clase no son adecuadas para un fraccionamien-
to térmico directo, ya que, al lado de un reducido rendi-
miento de olefinas, también resulta aceite de pirólisis, co-
que y alquitrán. El aceite de pirólisis puede utilizarse -
25 meramente para fines de combustión y los dos últimos ensu-
cian los conductos y los cambiadores térmicos. Como las -
fracciones pesadas de petróleo crudo, sin embargo, son muy
baratas, es su aprovechamiento muy deseable desde el punto
30 de vista económico.

1 Es ventajoso que la velocidad horaria en el espacio de las
fracciones de petróleo esté situada entre 0,2 y 10 h⁻¹, -
preferentemente entre 1,5 y 10 h⁻¹, Especialmente favora--
ble es el alcance entre 5 y 10 h⁻¹. El límite inferior del
5 alcance mencionado significa que, por razón de un elevado
tiempo de permanencia del empleo en el catalizador, se trans-
forma una gran cantidad de petróleo crudo. Sin embargo, si
se baja del límite inferior, entonces tiene que estar dispo-
nible un equipo de aparatos de hidruración grande para un -
10 pequeño horno de fraccionamiento térmico, loque no puede de-
fenderse económicamente. Sería lo más favorable que la velo-
cidad en el espacio en la primera etapa fuese igualmente al-
ta que en la segunda etapa sucesiva. En la zona de fraccio-
15 namiento es deseable una elevada velocidad en el espacio, ya
que en tales condiciones apenas es posible una retroforma--
ción de los productos fraccionados a las fracciones de parti-
da. La velocidad en el espacio en la primera etapa, sin em-
20 bargo, no debe elegirse demasiado alta, ya que, en el caso
de un tiempo de permanencia demasiado pequeña del empleo en el
catalizador de la primera etapa, ya no tiene lugar una sufi-
ciente hidruración de las fracciones pesadas de petróleo.
25 Si se ejecuta la hidruración catalítica con un catalizador
según el invento, bajo las condiciones precedentes, enton--
ces los compuestos aromáticos, especialmente los poliaromá-
ticos, se disocian. Además, se fraccionan hidrurando los -
30 compuestos heterocíclicos formándose H₂S, H₂O y NH₃

1 También las parafinas y los naftenos contenidos en las fracciones de partida, se fraccionan hidrurando durante la ejecución de la hidruración, parcialmente en pequeñas moléculas, por lo que aumenta la movilidad del producto.

5 Por la acidez especial de las ceolitas descritas, descationizadas o intercambiadas, se producen, por reacciones de fraccionamiento hidrurante, unos productos de hidruración de baja ebullición, que corresponden en sus propiedades a la nafta, generalmente utilizada hasta ahora para la producción de olefinas.

10 En el fraccionamiento térmico, que sucede a la primera etapa, se producen olefinas. En ello es lo más favorable que las fracciones hidruradas a una temperatura entre 700 y 15 900°C se fraccionen térmicamente a una presión de 1 a 4 bar con un tiempo de permanencia de 0,01 hasta 1 segundo y una dilución de vapor de 0,2 a 4,0 kg. de vapor de agua/kg., de hidrocarburos, ventajosamente entre 0,25 y 1 kg/kg. Especialmente favorable es el alcance de 0,3 y 0,5 kg/kg.. Bajo estas condiciones alcanza el máximo el rendimiento de etileno-propileno.

20 Si se eligen demasiado altas las temperaturas en el fraccionamiento térmico, entonces resulta una producción reforzada de aceite de pirolisis e incrustaciones indeseadas de coque y de alquitrán en el dispositivo fraccionador. Si se elige demasiado grande el tiempo de permanencia entonces disminuye el rendimiento de la reacción. Los ejemplos indicados en 25 30

1 lo que sigue demuestran como con ayuda del procedimiento se
gún el invento puede conseguirse un elevado rendimiento de
olefinas, utilizando aceites crudos pesados como material -
de partida.

5 En todos los ejemplos ha servido de material de empleo un -
gasóleo con las siguientes propiedades.

- Densidad: 0,86 g/ml.

- Contenido total de aromáticos: 27,7% de peso (de ello
11 % de peso de aromáti
cos

10 - Contenido de C: 86,45% de peso

- Contenido de H: 13,13 % de peso

- Contenido de S: 0,42 % de peso

- Proporción de H/C: 1,82

15 - Alcance de ebullición: De 208 a 354°C.

En lo que sigue se describirá la preparación de los catali-
zadores según el invento por medio de algunos ejemplos ca--
racterísticos:

20 Catalizados A.

1.500 gr. de un polvo de ceolita Y, obtenido comercialmente
con una proporción de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,8, se agitaron con una
solución, que contenía 7500 gr. de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en 30 litros -
25 de agua, durante 1 hora, a 90°C. Después del intercambio se
filtró y se lavó librando de sulfato. Se repitió el inter--
cambio. El polvo de-secado, con un contenido de Na_2O de apro

30

1 ximadamente 1% de peso, se elaboró con SiO_2 como aglutinan-
te para constituir cuerpos moldeados.

222 gr. de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se agitaron durante 1 hora a 80°C en una
solución, que se había obtenido por entremezclado de una so-
5 lución de 600 ml. de solución de amoniaco al 25%, 240 ml. -
de agua y 30 gr. de NH_4NO_3 con una solución de 262,5 gr. de
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 228 ml. de agua. Después de ello para la
disolución completa de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ todavía se hizo pasar duran-
10 te 80 minutos, gas de amoniaco en corriente ligera. La solu-
ción clara seguidamente se rellenó con agua a 1.640 ml.

Con la solución, así preparada, se impregnaron 1066 gr. de
la ceolita Y, intercambiada con amonio, al vacío. Referido
a la cantidad de ceolita empleada, se absorbieron en ello -
15 9,8% de peso de WO_3 y 3,2 % de peso de NiO. El granulado im-
pregnado se dejó calentar en corriente de aire con un régi-
men de recalentamiento de $50^\circ\text{C}/\text{h}$ a 420°C y se dejó durante
90 minutos a esta temperatura.

20 Catalizador B.

Ceolita X pulverulenta de la composición $0,8 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5$
 SiO_2 se moldeó según el procedimiento expuesto en la memo-
ria expositiva de patente alemana 20 16 838 a un granulado
25 esférico a partir de aproximadamente 80% de ceolita X y al-
rededor de 20% ceolita Z.

1.260 gr. de granulado se trataron con 4 litros de una solu-
ción de 404 gr. de cloruro de tierra rara conteniendo agua

30

1 (46% de SE_2O_3) en litro durante 5 horas a 70°C. El inter--
cambio de iones se repitió todavía dos veces. Seguidamente
se lavaron los granulados y se secaron a 105°C.

5 Una solución, conteniendo cobalto y molibdeno, se preparó
como sigue: 612 gr. de MoO_3 se disolvieron en 738 ml. de -
solución concentrada de amoniaco + 804 ml. de agua. 1.680
ml. de esta solución se mezclaron con 350 ml. de agua y 518
gr. de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y las porciones sin disolver se disol-
vieron por introducción de gas amoniaco en la solución.

10 Para la impregnación se llenaron en una botella de aspira-
ción, 2 litros de granulado, intercambiado con tierras ra-
ras, que seguidamente se evacuó. Por un embudo goteador se
introdujo la solución de impregnación. Después de 1 hora -
15 de acción, se aspiró agudamente, se secó el granulado im-
pregnado y se activó a 400°C. Seguidamente se introdujo en
un horno tubular. A temperatura ambiente se lavó durante 1
hora con nitrógeno, después el granulado se recalentó en -
20 corriente de H_2S/H_2 (1:1, referido a volumen de gas) en el
plazo de 2 horas a 420°C y se sulfidizó reduciendo durante
3 1/2 horas a esta temperatura.

25 El catalizador acabado contenía 3,1% de CoO y 10,7% de -
 MoO_3 (como sulfuros).

Catalizador C.

Granulado de ceolita Y se convirtió, según la receta des--
crita para el catalizador B, a la forma de tierra rara.

30

1 Una solución conteniendo níquel y molibdeno, se preparó co
mo sigue: 208 gr. de molibdato de amonio se disolvieron en
385 ml. de agua a 80°C. Después se añadió una solución de
5 93,5 gr. de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 280 ml. de agua; las porcio--
nes sin disolver se llevaron a la solución por introducción
de gas de amoníaco a temperatura ambiente.

1 litro del granulado de tierra rara-ceolita Y se impregnó
con una cantidad total de solución, se aspiró agudamente,
10 se secó y se activó durante 2 horas a 400°C en el horno de
Mufla.

El catalizador acabado contenía 2,1% de peso de NiO y 14,5%
de peso de MoO_3 .

Catalizador D.

15 Ceolita Y pulverulenta, de la composición $0,8 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$
 $4,8 \text{SiO}_2$, se elaboró con SiO_2 en cuerpos moldeados.

1 litro de este granulado se intercambió con 2 litros de
una solución molar de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durante 5 horas a 70°C -
20 con circulación. El intercambio se repitió todavía dos ve
ces. Seguidamente se lavaron los granulados y se secaron
a 105°C.

Una solución impregnadora, conteniendo níquel y volfranio,
25 se preparó como sigue: una solución de 174,6 gr. de Ni-
 $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 152 ml. de agua se añadió a una solución -
de 20 gr. de NH_4NO_3 en 400 ml. de amoníaco concentrado y
160 ml. de agua. En las soluciones reunidas se mezclaron
30 agitando 150 gr. de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, después de ello se introdujó

1 a 800C hasta la clarificación total, amoniaco, y después se
rellenó hasta 1 litro después de enfriar.

5 El granulado de ceolita Y, intercambiado con Mg, se impreg-
nó al vacío con esta solución. Después de ello se aspiró -
agudamente, se secó y durante 2 horas se activó en el horno
de Mufla a 4000C.

10 El catalizador acabado contenía 4,6% de NiO y 13,0% de WO₃.
Catalizador según el estado de la técnica.

10 Para la comparación con el estado de la técnica, apoyándose
en el Ejemplo 4, de la memoria expositiva de patente alema-
na 21 64 951 se preparó un catalizador de níquel/volfrámico-
ácido silícico/arcilla de alúmina, de la manera siguiente:

15 Un soporte, adquirible en el comercio, de ácido silícico/ar-
cilla de alúmina con 7% de Al₂O₃ y 93% de SiO₂, con una su-
perficie de BET de 110 m²/g y un volumen de poros de 0,65 -
ml/g se impregnó de igual manera que en el catalizador A, -
con la solución impregnadora análoga de Ni/W. En ello resul-
20 tó un contenido de 10,7% de WO₃ y 3,6% de NiO referido al -
soporte empleado. El granulado impregnado se secó a 1200C -
y se activó por calentamiento a 3500C. Antes de la sollicita-
ción con gasóleo, el material se redujo a una temperatura -
25 de la reacción catalítica primeramente con hidrógeno.

Ejemplo 1:

30 El gasoleo fue fraccionado térmicamente sin hidruración pre-
via según el invento a 8200C y una proporción de vapor-hi--

1

drocarburo de 1,0 kg/kg. El tiempo de permanencia importó 0,1 segundo, la presión alcanzó 1 bar.

Como rendimiento resultó:

5

CH ₄ :	10,5% de peso
C ₂ H ₄ :	21,0% de peso
C ₃ H ₆ :	12,2% de peso
C ₅ ⁺ -fracción:	42,0% de peso

Ejemplo 2:

10

El gasóleo se hidrógeno según el procedimiento del invento bajo las condiciones siguientes:

15

Temperatura:	400°C
Presión:	50 bar
Velocidad en el espacio:	1,7 h ⁻¹
Catalizador:	Ni-W sobre ceolita y descatiónizada.

Un análisis de producto dió por resultado:

20

Densidad:	0,72 g/ml.
Contenido total de aromáticos:	0,8% de peso
Proporción de H/C:	2,40
Contenido de S:	0,01% de peso
Alcance de ebullición:	75 hasta 210°C.

25

Seguidamente el producto de hidrógeno se fraccionó térmicamente bajo las iguales condiciones que en el Ejemplo 1:

Como rendimiento resultó:

30

1

CH_4 :	15,8% de peso
C_2H_4 :	31,0% de peso
C_3H_6 :	16,6% de peso
Fracción de C_{5+} :	18,2% de peso

5

Ejemplo 3:

El gásoleo se hidruró, según el procedimiento del invento, bajo las siguientes condiciones:

10

Temperatura:	400°C.
Presión:	150 bar
Velocidad en el espacio:	$5,1 h^{-1}$
Catalizador:	Co-Mo-S sobre ceolita X - intercambiado con tierra rara.

15

Un análisis de producto dió por resultado:

20

Densidad:	0,80 g/ml.
Contenido total de aromá ticos	8,5% de peso
Proporción de H/C	1,88
Contenido de S:	0,08% de peso
Alcance de ebullición:	210 hasta 320°C.

25

Seguidamente el producto de la hidruración se fraccionó -
termicamente bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo
1.

30

Como rendimiento resultó:

CH_4 :	13,5% de peso
C_2H_4 :	28,2% de peso
C_3H_6 :	15,5% de peso

1	C₅ + -Fracción	6,4% de peso.
	<u>Ejemplo 4.</u>	
	El gasóleo fue hidrurado según el procedimiento del invento bajo las siguientes condiciones:	
5	Temperatura	400°C
	Presión	50 bar
	Velocidad en el espacio	0,85 h⁻¹
	Catalizador C	
10	Un análisis de producto dió los siguientes valores:	
	Densidad	0,77
	Contenido total de aromá- tico	0,70
	Proporción de H/C-	2,12
15	Contenido de S	50 ppm
	Alcance de ebullición:	45 - 175°C.
	<u>Ejemplo 5.</u>	
	El gasóleo fue hidrurado de acuerdo con el procedimiento - del invento bajo las siguientes condiciones:	
20	Temperatura:	300°C
	Presión:	150 bar
	Velocidad en el espacio:	0,85 h⁻¹
	Catalizador D	
25	Un análisis de los productos obtenidos produjo los siguien- tes valores:	
	Densidad:	0,82
30	Contenido total de aromá- ticos:	6,5% de peso

1	Proporción: de H/C:	1,89
	Contenido de S:	0,03% de peso
	Alcance de ebullición:	114-345.
	<u>Ejemplo 6.</u>	
5	Este ejemplo muestra la eficacia de los catalizadores según el estado de la técnica para el procedimiento de acuerdo con el invento. El gasóleo anteriormente descrito se hidruró bajo las siguientes condiciones:	
	Temperatura:	4000C
	Presión:	50 bar
	Velocidad en el espacio:	0,85 h ⁻¹
	Catalizador según el estado de la técnica como se ha descrito:	
15	Un análisis de producto dió los siguientes resultados:	
	Densidad:	0,84
	Contenido total de aromáticos:	17,5% de peso
	Proporción de H/C:	1,84
20	Contenido de S:	0,12% de peso
	Alcance de ebullición	185-332
	<u>Ejemplo 7.</u>	
25	El gasóleo se hidruró según el procedimiento del invento bajo las siguientes condiciones:	
	Temperatura:	3000C
	Presión:	20 bar
	Velocidad en el espacio:	1,7 h ⁻¹
30		

1	Catalizador: Ni-W-S sobre ceolita <u>y</u> des-cationizada.	
	Un análisis de producto dió por resultado:	
	Densidad:	0,82 g/ml.
5	Contenido total de <u>ar</u> máticos:	20,9% de peso
	Proporción de H/G:	0,09% de peso
	Alcance de ebullición:	165-340°C
	Seguidamente, un producto de hidruración se fraccionó tér- micamente bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1.	
10	Como rendimiento resultó:	
	CH ₄ :	12,0% de peso
	C ₂ H ₄ :	23,6% de peso
	C ₃ H ₆ :	13,4% de peso
15	Fracción de C ₅ +	35,8% de peso
	<u>Más ejemplos</u>	
		<u>Ejemplo No.</u>
		<u>7</u> <u>8</u> <u>9</u> <u>10</u>
20	<u>Hidrogenación:</u>	
	Temperatura (° C)	400 400 420 450
	Presión(bar)	150 50 50 80
	Velocidad en espacio (h ⁻¹)	5,1 5,1 8,5 9,0
25	Catalizador	Co-Mo-S Ni-W-S Co-Mo-S Ni-Mo-S
		sobre ceo- sobre ceo sobre ceo sobre ceo
		lita X in- lita Y in lita Y in lita Y in
		tercambia- tercambia tercambia tercambia
		da con tie da con H da con H da con -
		rra rara tierra ra
		ra
30		

1	<u>Ejemplo No.</u>				
	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	
	<u>Producto de Hidrogenación:</u>				
	Densidad (g/cm ³)	0,80	0,81	0,81	0,79
5	Contenido aromático	8,5	8,3	13,9	12,6
	Proporción H/C (mol/mol)	1,88	1,87	1,86	1,86
	Azufre (% de peso)	0,88	0,02	0,10	0,11
	Alcance de ebullición (° C)	110-320	120-330	115-290	80-240
10	<u>Fraccionamiento térmico:</u>				
	Temperatura (° C)	820	820	820	820
	Presión (bar)	1	1	1	1
	Tiempo de permanencia (seg.)	0,1	0,1	0,1	0,1
15	Dilución de vapor (kg/kg)	0,49	0,45	0,38	0,45
	<u>Producto de fraccionamiento:</u>				
	CH ₄ (% de peso)	13,5	13,1	12,5	12,6
	C ₂ H ₄ (% de peso)	28,0	28,6	26,5	27,0
20	C ₃ H ₆ (% de peso)	15,4	15,6	15,0	15,2
	C ₅₊ (% de peso)	27,7	27,5	32,6	31,5
	La presente patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.				
25					
30					

- REIVINDICACIONES -

1
5
10
15
20
25
30

1.- Procedimiento para la obtención de olefinas, en dos etapas, en que en la primera etapa se hidruran fracciones pesadas de petróleo en presencia de hidrógeno y de un catalizador de hidruración y en la segunda etapa se fraccionan térmicamente las fracciones hidruradas, en presencia de vapor de agua, caracterizado porque se aplica un catalizador de hidruración que se compone de una ceolita en estructura de faujasita y elementos de grupos secundarios de VI hasta VIII del sistema periódico, en lo que el componente de álcali de la ceolita, por lo menos parcialmente, está intercambiado contra iones de amonio, hidronio, álcali térrec y/o iones de tierra rara y los elementos están presentes en forma iónica, oxidica y/o sulfídica.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica un catalizador de hidruración, que se compone de una ceolita, con estructura de faujasita y de los elementos, cobalto, níquel y/o hierro en combinación con molibdeno, wolframio y/o cromo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica un catalizador de Ni-W-sobre ceolita Y descationizada.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica un catalizador de Co-Mo sobre ceolita Y, descationizada.

- 1 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica un catalizador de Co-Mo-S sobre ceolita X, intercambiada por tierra rara.
- 5 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica un catalizador de Ni-W sobre ceolita Y intercambiada por tierra rara.
- 10 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica un catalizador de Ni-W-S sobre ceolita Y, descationizada.
- 15 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica un catalizador de Ni-W-S sobre ceolita X intercambiada por tierra rara.
- 20 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica un catalizador de Ni-W-S sobre ceolita X intercambiada por Ca.
- 25 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica un catalizador de Co-Mo-S sobre ceolita X intercambiada por Ca.
- 30 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica un catalizador de Co-Mo-S sobre ceolita Y descationizada.
- 12.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 11, caracterizado porque la temperatura de hidruración está situada entre 100 y 500°C, preferentemente entre 200 y 400°C.

- 1 13.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la presión de hidruración está situada entre 10 y 300 bar, preferentemente entre 15 y 150 bar.
- 5 14.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se emplea una fracción de petróleo, cuyo alcance de ebullición está situado entre 190 y 380°C.
- 10 15.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se aplica una fracción de petróleo cuyo alcance de ebullición está situado entre 380 y 700°C.
- 15 16.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la velocidad horaria en el espacio de las fracciones de petróleo está situada entre 0,2 y 10 h^{-1} , preferentemente entre 1,5 y 10 h^{-1} , siendo especialmente favorable el alcance entre 5 y 10 h^{-1} .
- 20 17.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 16 caracterizado porque las fracciones hidruradas se fraccionan térmicamente a una temperatura entre 700 y 900°C., a una presión de 1 hasta 4 bar, con un tiempo de permanencia de 0,01 hasta 1 segundo y una dilución de vapor de 0,2 hasta 4,0 kg. de vapor de agua/kg. de hidrocarburo, ventajosamente entre 0,25 y 1 kg/kg., especialmente entre 0,3 y 0,5 kg/kg.
- 25
- 30

1
5
10
15
20
25
30

18.- Procedimiento para la obtención de olefinas.
Según se describe y reivindica en la adjunta memoria des--
criptiva que consta de veinticuatro hojas foliadas y escri--
tas a máquina por una sola de sus caras.

MADRID 11 MAYO 1978

CARLOS ROEB
P. P.
Ego: Alfonso Sanchez